

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup>:</b> <b>C07C 2/10, B01J 23/78, C07C 11/02</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 95/14647</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 1. Juni 1995 (01.06.95)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP94/03838 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 21. November 1994 (21.11.94) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 43 39 713.1 22. November 1993 (22.11.93) DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> VICARI, Maximilian [DE/DE]; Woogstrasse 36, D-67141 Neuhofen (DE). POLANEK, Peter [DE/DE]; Hammerweg 21b, D-69469 Weinheim (DE). <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht</i>
<b>(54) Title:</b> OLIGOMERIZATION PROCESS AND REQUISITE CATALYSTS TO PRODUCE HIGHLY LINEAR OLIGOMERS FROM OLEFINS  <b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR OLIGOMERISIERUNG VON OLEFINEN ZU HOCHLINEAREN OLIGOMEREN UND KATALYSATOREN DAFÜR  <b>(57) Abstract</b> <p>The invention pertains to an oligomerization process yielding dimers, trimers and tetramers from unbranched C<sub>2</sub> to C<sub>6</sub> olefins using a fixed bed catalyst, at elevated pressure, at room temperature or elevated temperature, the catalyst comprising as active components, after discounting the loss on ignition from tempering at 900 °C, 10 to 70 wt % nickel oxide (NiO); 5 to 30 wt % titanium dioxide or zirconium dioxide; 0 to 20 wt % aluminum oxide; 20-40 wt % silicon dioxide, and 0.01 to 1 wt % alkali metal oxide, with the amounts of the individual components in the catalyst adding up to 100 wt %.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Verfahren zum Oligomerisieren von unverzweigten C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Olefinen zu deren Dimeren, Trimeren und Tetrameren mittels eines Festbettkatalysators, bei erhöhtem Druck, bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur, in dem man einen Katalysator verwendet, der als aktive Bestandteile, nach Abzug des Glühverlustes nach Temperung bei 900 °C, 10 bis 70 Gew.-% Nickeloxid, berechnet als NiO, 5 bis 30 Gew.-% Titandioxid oder Zirkoniumdioxid, 0 bis 20 Gew.-% Aluminiumoxid, 20 bis 40 Gew.-% Siliciumdioxid und 0,01 bis 1 Gew.-% eines Alkalimetalloxids enthält, mit der Maßgabe, daß sich die Gehalte an den einzelnen Komponenten im Katalysator zu 100 Gew.% ergänzen.</p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen zu hochlinearen Oligomeren und Katalysatoren dafür

## 5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und Fällungskatalysatoren dafür.

10

Olefine mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und deren Gemische, insbesondere Olefine mit 4 Kohlenstoffen stehen in großen Mengen sowohl aus FCC-Anlagen als auch aus Steamcrackern zur Verfügung. Der jeweilige C<sub>4</sub>-Schnitt, d.h. das Gemisch aus Butenen und Butanen eignet sich nach Abtrennung des Isobutens sehr gut zur Herstellung von Oligomeren, insbesondere Oktenen und Dodecenen. Sowohl die Oktene als auch Dodecene können nach Hydroformylierung und nachfolgender Hydrierung zu den entsprechenden Alkoholen z.B. für die Herstellung von Weichmachern Verwendung finden.

20

Für den Einsatz als Weichmacheralkohol spielt der Verzweigungsgrad für die Eigenschaften des Weichmachers eine ausschlaggebende Rolle. Der Verzweigungsgrad wird durch den ISO-Index beschrieben, der die mittlere Zahl der Methylverzweigungen in der jeweiligen

25 Fraktion angibt.

So tragen z.B. n-Oktene mit 0, Methylheptene mit 1 und Dimethylhexene mit 2 zum ISO-Index einer C<sub>8</sub>-Fraktion bei. Je niedriger der ISO-Index ist, um so linearer sind die Moleküle in der jeweiligen Fraktion aufgebaut. Je höher die Linearität, d.h. je niedriger der ISO-Index ist, um so höher sind die Ausbeuten in der Oxidierung und um so besser sind die Eigenschaften des damit hergestellten Weichmachers. Ein niedriger ISO-Index z.B. bei Phthalatweichmachern wirkt sich günstig in bezug auf eine niedrige Flüchtigkeit und bessere Kältebruch-Temperatur des mit dem Weichmacher hergestellten Weich-PVC aus. Wenig verzweigte Oligomere aus niedrigen Olefinen sind zugänglich aus Umsetzungen sowohl an homogenen wie auch heterogenen Katalysatoren, die als aktive Komponente überwiegend Nickel enthalten. Es sind aber auch andere katalytisch aktive Metalle, wie Ruthenium (G. Braca, La Chimica e l'Industria, 56 (1974), 110-116), Palladium gemäß US 4 436 946 und Kupfer, Cobalt, Eisen, Chrom und Titan gemäß GB 824 002 beschrieben. Technische Bedeutung haben allerdings nur die nickelhaltigen Katalysatoren erlangt.

45

## 2

DE 28 55 423 offenbart als homogenen Katalysator ein System, das aus dem Nickel-II-Salz der Oktansäure, Ethylaluminiumdichlorid und einer freien Fettsäure besteht. Ein Katalysatorsystem dieser Art wird auch beim einzigen homogen katalysierten Verfahren von 5 technischer Bedeutung zur Olefinoligomerisierung (Y. Chuvin, Chemistry and Industry, 1974, 375-378) eingesetzt.

Homogen katalysierte Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen sind problematisch einerseits wegen der Abtrennung des Katalysa- 10 tors, andererseits wegen der im Vergleich zu einer heterogenkatalytischen Fahrweise wesentlich höheren Katalysatorkosten pro Tonne Produkt. Bei der Abtrennung und Vernichtung des Katalysators, der in geradem Durchgang mit dem Einsatzproduktstrom durch die Anlage gefahren wird, entsteht außerdem schwermetall- und am- 15 moniumhaltiges Abwasser, das entsprechend aufgearbeitet und entsorgt werden muß.

Neben den homogenen Katalysatoren sind auch zahlreiche heterogene Katalysatorsysteme auf Basis Nickel und Silicium beschrieben, die 20 oftmals zusätzlich noch Aluminium enthalten und auf unterschiedlichste Weise hergestellt werden.

US 5 169 824 offenbart beispielsweise die Herstellung eines Nickel-Fällungskatalysators auf  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . Der Gehalt an NiO ist 25 so abgestimmt, daß eine Einschichtbelegung des  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Trägers, d.h. 0,07 bis 0,12 Gew.-% NiO pro  $1 \text{ m}^2$  Trägeroberfläche erhalten wird.

Mit diesem Katalysator wird, bei für das Einsatzolefin 30 trans-2-Buten überkritischen Bedingungen und unter Zugabe von Dekan als unterkritischem Lösungsmittel ein Umsatz im Autoklaven von 86 %, eine  $\text{C}_8$ -Selektivität von 53 % und ein ISO-Index von 1,3 in der  $\text{C}_8$ -Fraktion erhalten.

35 Nach DD 273 055 wird Nickel und Aluminium auf  $\text{SiO}_2$  aufgefällt. Mit einem wasserstoffgesättigten Buten/Butan-Gemisch wird ein Umsatz von 57 % zu Oligomeren mit 91 %  $\text{C}_8$ -Selektivität und einem ISO-Index von 1,2 erreicht.

40 Ein Katalysator zur Codimerisierung von Propylen und n-Butenen kann nach DE 20 51 402 durch gemeinsames Ausfällen, ausgehend von einem Kieselsäuresol, einem Nickelsalz und kolloidalem Aluminiumoxid erhalten werden.

## 4

definitionsgemäß mit dem Faktor 0 zum ISO-Index der C<sub>8</sub>-Fraktion beitragen.

Um die hohe Reaktionswärme, die bei der Oligomerisierung frei  
5 wird, wirtschaftlich nutzen zu können, d.h. z.B. die Reaktions-  
wärme für die nachgeschalteten Trennkolonnen zu nutzen, ist es  
vorteilhaft, die Oligomerisierung oberhalb einer Reaktor-  
temperatur von 160°C und bei überkritischem Druck bezüglich des  
Buten/Butangemisches durchzuführen, wobei sich z. B. das einge-  
10 setzte Buten/Butan-Gemisch im überkritischen Zustand befindet.

Die hohe Reaktortemperatur stellt besondere Anforderungen an den  
Katalysator, die im wesentlichen in drei Punkten zusammengefaßt  
werden können:

15

1. Verhinderung der Bildung von höheren Oligomeren, die an der  
aktiven Oberfläche des Katalysators als Koks-Vorläufer haften  
bleiben.
  - 20 2. Hohe Stabilität der hochdispersen NiO-Phase gegenüber Agglo-  
meration.
  3. Hohe Stabilität der aktiven NiO-Phase gegenüber Reduktion.
- 25 Dementsprechend wurde ein Verfahren zum Oligomerisieren von  
unverzweigten C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Olefinen zu deren Dimeren, Trimeren und  
Tetrameren mittels eines Festbettkatalysators, bei erhöhtem  
Druck, bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur gefunden,  
das dadurch gekennzeichnet ist, daß man einen Katalysator  
30 verwendet, der als aktive Bestandteile, nach Abzug des Glühverlu-  
stes nach Temperung bei 900°C, 10 bis 70 Gew.-% Nickeloxid, be-  
rechnet als NiO, 5 bis 30 Gew.-% Titandioxid und/oder Zirkonium-  
dioxid, 0 bis 20 Gew.-% Aluminiumoxid, 20 bis 40 Gew.-% Silicium-  
dioxid und 0,01 bis 1 Gew.-% eines Alkalimetalloxids enthält, mit  
35 der Maßgabe, daß sich die Gehalte an den einzelnen Komponenten im  
Katalysator zu 100 Gew.-% ergänzen.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform führt man die Oligomeri-  
sierung unter überkritischen Bedingungen in bezug auf das Ein-  
40 satzmaterial durch, wobei man vorzugsweise keine zusätzlichen  
Lösungsmittel verwendet, die sich nicht im überkritischen Zustand  
befinden.

Erfindungsgemäß bewirkt der Zusatz von festem TiO<sub>2</sub> und/oder ZrO<sub>2</sub>,  
45 daß die Nickeloxidphase im Katalysator hochdispers und hochstabil  
im bezug auf Reduktion zu metallischem Nickel vorliegt und so  
eine hohe Aktivität gewährleistet.

## 3

Nach EP 202 670 kann ein oligomerisierungsaktiver Katalysator durch Tränken von Aluminiumoxidformkörpern mit Ni-Salz, Calcinieren und Aktivieren durch Imprägnieren mit Aluminiumchlorid und Diethylaluminiumchlorid hergestellt werden.

5

Andere Katalysatoren können erhalten werden, indem man die an der Trägeroberfläche befindlichen positiv geladenen Teilchen, wie Protonen, Alkali- oder Erdalkali-Ionen gegen Nickel-Ionen austauscht. Dabei kommen unterschiedlichste Trägermaterialien zum

- 10 Einsatz, z.B. gemäß R. Espinoza, Appl. Catal. 31 (1987), S. 259-266, amorphes Aluminiumsilikat, gemäß EP 261 730 Zeolith-Y mit Fe, Cu, La, Ca, Ni oder Co ausgetauscht, gemäß NL 8 500 459 Zeolithe vom ZSM-Typ, gemäß DE 2 347 235 ein X-Zeolith, oder gemäß US 5 134 242 ein Zeolith mit MCM-41-Struktur oder ein nickel-
- 15 haltiger Zeolith hergestellt aus Cs oder Ba ausgetauschtem CZS-1 oder ultrastabiler hoch Si-haltiger Faujasit nach EP 329 305.

Außer diesen als Beispiele angeführten Katalysatoren sind z.B. Katalysatoren auf Basis halogenfreier Titan- bzw. Zirkonsalze auf

20 Tonmasse gemäß US 5 146 030 und Katalysatoren mit disperser  $\text{TiO}_2$ -Phase auf  $\text{SiO}_2$ -einschichtbelegtem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Träger gemäß US 5 073 658 beschrieben.

- Des weiteren sind gemäß US 5 113 034 Katalysatoren auf Basis
- 25  $\text{NiO}/\text{ZrO}_2/\text{SO}_4/\text{SiO}_2$  oder  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4$  für die Oligomerisierung von Propen und Butenen beschrieben.

- Bedingt durch die hohe Acidität des Trägermaterials werden mit den Katalysatoren, z.B. auf Basis Zeolith, oder supersauren
- 30 Katalysatoren, wie  $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4$ , stark verzweigte Oligomere erhalten.

- Bei hoher Acidität des Katalysators erfolgt die Oligomerisierung über einen kationischen Mechanismus, der für Butene als Einsatz-
- 35 stoff zwangsweise über das stabilere 2-Butyl-Kation größtenteils zu Dimethylhexenen und Methylheptenen führt.

- Für die Herstellung von Weichmachern wird aber - wie schon erläutert - eine möglichst hohe Linearität der Oligomeren, d.h.
- 40 niedriger ISO-Index (max. 1 - 1,2) gefordert, um hochwertige Weichmacher zu erhalten.

- Hochlineare Olefine werden erhalten, wenn die Oligomerisierung über einen koordinativen Mechanismus abläuft. Nur über den koor-
- 45 dinativen Mechanismus können n-Oktene erhalten werden, die

## 5

Die Bildung höherer Oligomere kann nach US 5 169 824 durch Einbringen dreiwertiger Metalloxide, wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , die acide Zentren im Katalysator erzeugen, inhibiert werden. Das Metalloxid kann nach dem Stand der Technik sowohl mit dem  $\text{SiO}_2$ -Träger mitge-  
5 fällt, als auch durch Tränkung in den Katalysatorträger eingebracht werden. Dabei muß, um Oligomere mit möglichst hoher Linearität zu erhalten, die Einbringung und die Menge des Metalloxids so abgestimmt sein, daß einerseits die Bildung großer Oligomeren inhibiert, andererseits die Acidität des Trägers nicht zu groß  
10 wird. Hierdurch wird gewährleistet, daß die Reaktion bevorzugt nach einem koordinativen Mechanismus abläuft.

Erfindungsgemäß kann bei gleichzeitigem Fällern der Metallsalzlösung und des Aluminiumsalzes eine minimal notwendige Trägeracidität eingestellt werden, so daß bei hoher Aktivität des Oligomerisierungskatalysators noch hochlineare Oligomere erhalten werden.

Es wurde nun ferner gefunden, daß bei der Herstellung eines Oligomerisierungskatalysators, der die Oxide der Metalle, Nickel, Silicium, gegebenenfalls Aluminium und Titan und/oder Zirkon oder beide letztgenannten Metalloxide enthält, hinsichtlich der gewünschten Eigenschaften besonders vorteilhafte Ergebnisse erzielt werden, wenn man bei der Fällung der Metallsalzlösung mit Alkalicarbonatlösung einerseits die titanhaltige oder zirkonhaltige  
25 Komponente als festes Titandioxid bzw. Zirkoniumdioxid oder Zirkoniumhydroxid vorlegt und andererseits die Aluminiumkomponente mit der Metallsalzlösung gleichzeitig mitfällt. Nach der Fällung wird die erhaltene Suspension filtriert, gewaschen, getrocknet  
30 und getempert.

Hinsichtlich der Eigenschaften des Oligomerengemisches werden besonders vorteilhafte Ergebnisse erhalten, wenn die Fällung bei einer Temperatur von im allgemeinen 30 - 90°C und einem pH-Wert  
35 von im allgemeinen 5 - 9, vorzugsweise von 6,5 - 7,5, und das Tempern bei einer Temperatur von im allgemeinen 350 - 650°C, vorzugsweise von 450 - 550°C, durchgeführt wird. Dabei besteht die Katalysatormasse nach dem Tempern aus 5 - 30 Gew.-% Titandioxid und/oder Zirkoniumdioxid, 0 - 20 Gew.-% Aluminiumoxid, 10 - 70  
40 Gew.-% Nickeloxid, berechnet als  $\text{NiO}$ , und als Rest Siliciumdioxid.

Das Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Oligomerisierungskatalysators wird z.B. im einzelnen so durchgeführt, daß man  
45 Alkaliwasserglas, vorzugsweise Natronwasserglas, in wäßriger Lösung vermischt und mit festem Titandioxid vorlegt und bei im wesentlichen konstantem pH-Wert die Metallsalzlösung, die die

## 6

- entsprechenden Metallsalzmengen von Nickel und Aluminium enthält, mit der Alkalicarbonatlösung vermischt, wobei die Metalle in Form eines Gemisches von Metallhydroxiden und Metallcarbonaten ausfallen. Als Metallsalze verwendet man vorzugsweise die Nitrate, Sulfate oder Acetate der Metalle. Der Metallsalzgehalt der Metallsalzlösungen beträgt im allgemeinen 30 - 40 Gew.-% an Nickelsalz und gegebenenfalls 10 - 15 Gew.-% an Aluminiumsalz. Die Alkalicarbonatlösung ist im allgemeinen 15 - 25, vorzugsweise 18 - 22 gew.-%ig. Die Fällung wird bei einer Temperatur von im allgemeinen 30 - 90°, vorzugsweise 60 - 80°C und einem pH-Wert von 5 - 9, vorzugsweise 6,5 - 7,5, durchgeführt. Die erhaltene Suspension wird filtriert und solange gewaschen, bis keine Anionen der gefällten Metallsalze mehr nachgewiesen werden können. Anschließend wird z.B. bei einer Temperatur von 150°C im Trockenschrank oder einem Sprühtrockner getrocknet. Der getrocknete Filterkuchen wird bei einer Temperatur von im allgemeinen 350 bis 650°C, vorzugsweise 400 bis 600°C, z.B. in einem Muffelofen oder Drehrohr getempert.
- 20 Die so erhaltene Katalysatormasse, die beim Tempern bei einer Temperatur von 900°C noch einen Glühverlust von ca. 5 bis 15 Gew.-% besitzt, enthält, nach Abzug des Glühverlustes, 5 bis 30 Gew.-% Titandioxid, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-% Titandioxid, 0 bis 20 Gew.-% Aluminiumoxid, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-% Aluminiumoxid, 10 bis 70 Gew.-% Nickeloxid, vorzugsweise 40 bis 60 Gew.-% Nickeloxid, berechnet als NiO, als Hauptbestandteil und als Rest zu 100 Gew.-% Siliciumdioxid. Im allgemeinen beträgt dieser Siliciumdioxid-Gehalt 20 bis 40 Gew.-%. Infolge seiner Herstellungsweise enthält der Katalysator im allgemeinen noch 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,3 Gew.-% des zur Fällung verwendeten Alkalimetalls, berechnet als Alkalimetalloxid. Die Einhaltung dieses Alkalimetallgehalts wirkt sich vorteilhaft auf die Aktivität und Selektivität des Katalysators aus.
- 35 Diese Katalysatormasse wird vor dem Einsatz auf die übliche Weise tablettiert oder extrudiert. Zum Beispiel verpreßt man die Katalysatormasse unter Verwendung eines Tablettierhilfsmittels, vorzugsweise Graphit oder Stearinsäure, zu Tabletten mit z.B. den Dimensionen 3 mm Höhe x 3 mm Durchmesser, 5 x 5 mm, 6 x 3 mm oder Ringen mit z.B. 7 mm Außendurchmesser, 5 mm Höhe und 3 mm Lochdurchmesser. Wenn Stearinsäure als Tablettierhilfsmittel Anwendung findet, ist es vorteilhaft, die Katalysatorformkörper nochmals bei einer Temperatur von 350 bis 650°C, vorzugsweise 400 bis 600°C, z.B. in einem Muffelofen oder Drehrohr zu tempern.



Die auf diese Weise hergestellten Katalysatoren werden vor dem Einsatz zweckmäßigerweise einer Konditionierung im trockenen Stickstoffstrom, z.B. bei Atmosphärendruck und Temperaturen von 150 - 500°C, vorzugsweise 250 bis 450°C unterworfen, um noch ent-  
5 gehaltenes Wasser aus dem Katalysator zu entfernen.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren eignen sich hervorragend für die Oligomerisierung von Butenen in Buten/Butan-Gemischen. Für die Oligomerisierung von Butenen mit den erfindungsgemäßen  
10 Katalysatoren sind Reaktionstemperaturen von 20 bis 280°C, vorzugsweise oberhalb 160°C, insbesondere von 180 bis 210°C und ein Reaktionsdruck von 10 bis 300 bar, vorzugsweise 20 bis 300 bar, insbesondere 60 bis 80 bar, vorteilhaft. Überraschenderweise haben die erfindungsgemäßen Katalysatoren bei ihrem Einsatz im  
15 erfindungsgemäßen Verfahren bezüglich angewandtem Reaktionsdruck und angewandter Reaktionstemperatur zwei optimale Arbeitsbereiche, nämlich a) bei einem Druck von 10 bis 30 bar, insbesondere 15 bis 25 bar und bei 20°C bis 140°C, vorzugsweise 40 bis 120°C und b) bei einem Druck von 60 bis 300 bar, insbesondere 60 bis  
20 80 bar, und bei einer Temperatur von 160 bis 280°C insbesondere 180 bis 210°C. Das Vorliegen zweier optimaler Arbeitsbereiche ermöglicht den Einsatz der erfindungsgemäßen Katalysatoren in mit unter unterschiedlichen Prozeßbedingungen betriebenen Butenoligomerisierungsanlagen. Mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren kön-  
25 nen in hoher Ausbeute hochlineare, dimere und trimere Olefine erhalten werden.

Dabei ist überraschend, daß trotz einer erhöhten Acidität im Katalysator bedingt durch die Dotierung mit Aluminiumoxid, eine  
30 hohe Linearität der Dimeren- und Trimerenfraktion erhalten wird.

#### Beispiel 1

902,9 g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (entspricht 225 g NiO) werden in vollent-  
35 salztem Wasser auf 3000 ml gelöst (Metallsalzlösung). 2000 ml vollentsalztes Wasser werden in einem Rührgefäß vorgelegt und 60,7 g feinteiliges Titandioxidpulver (entspricht 58,5 g reinem (100 %)  $\text{TiO}_2$ ) sowie 616 g Natronwasserglaslösung (entspricht 166,5 g  $\text{SiO}_2$ ) unter Rühren zugegeben. Der Ansatz wird auf 70°C er-  
40 wärmt und die Metallsalzlösung wird unter Rühren zugepumpt, bis sich ein pH-Wert von 7,0, gemessen mit einer Glaselektrode, einstellt. Dann wird in kontinuierlichem Strom gleichzeitig die Metallsalzlösung und 20 gew.-%ige Soda-Lösung zugegeben, wobei der mit der Glaselektrode gemessene pH-Wert von 7,0 aufrechter-  
45 halten wird. Nach vollständiger Zugabe der Metallsalzlösung wird noch 1 Stunde ohne Zugabe von weiterer Soda-Lösung nachgerührt. Die Fällung wird filtriert und mit vollentsalztem Wasser gewa-

## 8

schen bis die elektrische Leitfähigkeit kleiner 30  $\mu\text{S}$  beträgt. Danach wird der Filterkuchen bei einer Temperatur von 150°C in einem Trockenschrank oder einem Sprühtrockner getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene Hydroxidcarbonatgemisch wird nun bei einer

- 5 Temperatur von 500°C über einen Zeitraum von 4 Stunden getempert. Der so erhaltene Katalysator hat folgende Zusammensetzung: 50 Gew.-% NiO, 36,6 Gew.-% SiO<sub>2</sub>, 13 Gew.-% TiO<sub>2</sub> und 0,4 Gew.-% Na<sub>2</sub>O. Das Katalysatorpulver wird mit 3 Gew.-% Graphit vermischt und zu 3 x 3-mm-Tabletten verpreßt.

## 10

Vergleichsbeispiel 1 (Katalysator ohne TiO<sub>2</sub>)

- 902,9 g Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> \* 6 H<sub>2</sub>O (entspricht 225 g NiO) werden in vollentsalztes Wasser auf 3000 ml gelöst (Metallsalzlösung). 2000 ml
- 15 vollentsalztes Wasser wird in einem Rührgefäß vorgelegt und 832 g Natronwasserglaslösung (entspricht 225 g SiO<sub>2</sub>) unter Rühren zugegeben. Der Ansatz wird auf 70°C erwärmt und die Metallsalzlösung unter Rühren zugepumpt, bis sich ein pH-Wert von 7,0, gemessen mit einer Glaselektrode, einstellt. Dann wird in kontinuierlichem
- 20 Strom gleichzeitig die Metallsalzlösung und 20 Gew.-%ige Soda-Lösung zugegeben, wobei der mit der Glaselektrode gemessene pH-Wert von 7,0 aufrechterhalten wird. Nach vollständiger Zugabe der Metallsalzlösung wird noch 1 Stunde ohne Zugabe von weiterer Soda-Lösung nachgerührt. Die Fällung wird filtriert und mit voll-
- 25 entsalztem Wasser gewaschen bis die elektrische Leitfähigkeit kleiner 30  $\mu\text{S}$  beträgt. Danach wird der Filterkuchen bei einer Temperatur von 150°C in einem Trockenschrank oder einem Sprühtrockner getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene Hydroxidcarbonatgemisch wird nur bei einer Temperatur von 500°C über einen
- 30 Zeitraum von 4 Stunden getempert. Der so erhaltene Katalysator hat folgende Zusammensetzung: 50 Gew.-% NiO, 49,5 Gew.-% SiO<sub>2</sub> und 0,5 Gew.-% Na<sub>2</sub>O. Das Katalysatorpulver wird mit 3 Gew.-% Graphit vermischt und zu 3 x 3-mm-Tabletten verpreßt.

## 35 Beispiel 2

Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben, verwendet jedoch eine Lösung aus

- 40 902,9 g Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> \* 6 H<sub>2</sub>O ( $\hat{=}$  225 g NiO) und 348,5 g Al(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> \* 9 H<sub>2</sub>O ( $\hat{=}$  45 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sowie 76,5 g feinteiliges Titandioxidpulver ( $\hat{=}$  58,5 g TiO<sub>2</sub> 100 %) und 450 g Natronwasserglaslösung ( $\hat{=}$  121,5 g SiO<sub>2</sub>) zur Fällung

- 45 und arbeitet wie dort beschrieben auf.

## 9

Der so erhaltene Katalysator hat folgende Zusammensetzung:  
 50 Gew.-% NiO, 26,7 Gew.-% SiO<sub>2</sub>, 10 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 13 Gew.-% TiO<sub>2</sub>  
 und 0,3 Gew.-% Na<sub>2</sub>O. Das Katalysatorpulver wird mit 3 Gew.-% Graphit  
 vermischt und zu 3 x 3-mm-Tabletten verpreßt.

5

## Vergleichsbeispiel 2

(Verwendung festen Aluminiumoxids anstelle einer Mitfällung des  
 Aluminiumoxids)

10 Man verfährt wie in Vergleichsbeispiel 1, verwendet jedoch in der  
 Vorlage

76,5 g feinteiliges Titandioxidpulver ( $\hat{=}$  58,5 g TiO<sub>2</sub>; 100 %),  
 62,8 g feinteiliges Böhmitpulver ( $\hat{=}$  45 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 100 %) sowie

15 450 g Natronwasserglaslösung ( $\hat{=}$  121,5 g SiO<sub>2</sub>).

Der so erhaltene Katalysator hat folgende Zusammensetzung:

50 Gew.-% NiO,  
 20 26,8 Gew.-% SiO<sub>2</sub>,  
 10 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und  
 13 Gew.-% TiO<sub>2</sub>,  
 0,2 Gew.-% Na<sub>2</sub>O.

25 Das Katalysatorpulver wird mit 3 Gew.-% Graphit vermischt und zu  
 3 x 3-mm-Tabletten verpreßt.

## Beispiel 3

30 Die folgenden Umsetzungen wurden kontinuierlich unter Verwendung  
 eines Festbettreaktors unter im Vergleich zum Eigendruck der  
 Butene bzw. Butane erhöhtem Druck durchgeführt. Der Druck wird  
 über die Reaktoreinsatzpumpe vor dem Reaktor erzeugt und über  
 eine Druckhaltung nach dem Reaktor und nach der Reaktionsprodukt-  
 35 kühlung entsprechend geregelt. Folgende Bedingungen wurden bei  
 den Vergleichsversuchen konstant gehalten:

Einsatzproduktgemisch:

40 n-, i-Butan	33 Gew.-%
1-Buten	11 Gew.-%
trans-2-Buten	35 Gew.-%
cis-2-Buten	20 Gew.-%
i-Buten	1 Gew.-%

45

Katalysatorbelastung: 0,5 kg/l \* h

## 10

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Umsetzung mit dem erfindungsgemäßen Katalysator auf Basis NiO/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> und dem Vergleichskatalysator auf Basis NiO/SiO<sub>2</sub> gemäß Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1 gegenübergestellt, um den Einfluß der

5 TiO<sub>2</sub>-Dotierung zu zeigen.

10	Druck [bar]	70	
	Temperatur [°C]	190	
	Katalysator	gemäß Beispiel 1	gemäß Vergleichsbeispiel 1
	Gesamt Buten-Umsatz [Gew.-%]	53	41
	C <sub>8</sub> [Gew.-%]	73	78
15	C <sub>12</sub> [Gew.-%]	20	17
	C <sub>16+</sub> * [Gew.-%]	7	5
	C <sub>8</sub> -Fraktion:		
	Methylpentene	65	67
	Dimethylhexene	7	9
20	Trimethylpentene	1	3
	n-Oktene	24	21
	ISO-Index	0,85	0,94

Bei höherem Umsatz wird ein Oligomeregemisch mit geringerem ISO-

25 Index, also geringer Verzweigung, erhalten.

\* C<sub>16+</sub>: Oligomerisierungsprodukte mit 16 und mehr Kohlenstoffatomen.

## Beispiel 4

30

Der erfindungsgemäße Katalysator gemäß Beispiel 1 auf Basis 50 Gew.-% NiO/37 Gew.-% SiO<sub>2</sub>/13 Gew.-% TiO<sub>2</sub> liefert die folgenden Ergebnisse in flüssiger Phase und im überkritischen Zustand im Bezug auf die eingesetzten Butene und Butane.

35	Druck [bar]	30	70
	Temperatur [°C]	80	190
	Gesamt Buten-Umsatz [Gew.-%]	54	53
40	C <sub>8</sub> [Gew.-%]	72	73
	C <sub>12</sub> [Gew.-%]	20	20
	C <sub>16+</sub> [Gew.-%]	8	7
	C <sub>8</sub> -Fraktion:		
	Methylpentene	73	65
45	Dimethylhexene	16	7
	Trimethylpentene	-	1

## 11

n-Oktene	11	24
ISO-Index	1,1	1,1

Bei nahezu gleichem Umsatz und gleichem ISO-Index wird die doppelte Menge der erwünschten n-Octene erhalten.

## Beispiel 5

Man verfährt wie in Beispiel 3 beschrieben unter Verwendung der in Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 2 beschriebenen Katalysatoren und erhält folgendes Ergebnis:

Druck [bar]	70	
Temperatur [°C]	190	
Katalysator	gemäß Beispiel 2	gemäß Vergleichsbeispiel 2
Gesamt Buten-Umsatz [Gew.-%]	78	55
C <sub>8</sub> [Gew.-%]	62	70
C <sub>12</sub> [Gew.-%]	25	21
C <sub>16+</sub> [Gew.-%]	13	9
C <sub>8</sub> -Fraktion:		
Methylpentene	68	64
Dimethylhexene	9	9
Trimethylpentene	2	3
n-Oktene	21	24
ISO-Index	0,92	0,91

Bei gleichem ISO-Index erhält man mit dem erfindungsgemäßen Katalysator ein deutlich höheren Umsatz.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Oligomerisieren von unverzweigten C<sub>2</sub>- bis  
5 C<sub>6</sub>-Olefinen zu deren Dimeren, Trimeren und Tetrameren mittels  
eines Festbettkatalysators, bei erhöhtem Druck, bei Raumtem-  
peratur oder bei erhöhter Temperatur, dadurch gekennzeichnet,  
daß man einen Katalysator verwendet, der als aktive Bestand-  
teile, nach Abzug des Glühverlustes nach Temperung bei 900°C,  
10 10 bis 70 Gew.-% Nickeloxid, berechnet als NiO, 5 bis  
30 Gew.-% Titandioxid und/oder Zirkoniumdioxid, 0 bis  
20 Gew.-% Aluminiumoxid, 20 bis 40 Gew.-% Siliciumdioxid und  
0,01 bis 1 Gew.-% eines Alkalimetalloxids enthält, mit der  
Maßgabe, daß sich die Gehalte an den einzelnen Komponenten im  
15 Katalysator zu 100 Gew.-% ergänzen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
einen Katalysator gemäß Anspruch 7 verwendet.
- 20 3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
die Oligomerisierung in der Reaktionszone bei überkritischer  
Temperatur und überkritischem Druck der eingesetzten Olefine  
durchführt und keine zusätzlichen Lösungsmittel verwendet,  
die sich in der Reaktionszone nicht im überkritischen Zustand  
25 befinden.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
C<sub>4</sub>-Olefine oligomerisiert und die Oligomerisierung bei Tempe-  
raturen von 20 bis 280°C und bei einem Druck von 10 bis  
30 300 bar durchführt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
C<sub>4</sub>-Olefine oligomerisiert und die Oligomerisierung bei einem  
Druck von 10 bis 30 bar und bei einer Temperatur von 20 bis  
35 140°C durchführt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
C<sub>4</sub>-Olefine oligomerisiert und die Oligomerisierung bei einem  
Druck von 60 bis 300 bar und bei einer Temperatur von 160 bis  
40 280°C durchführt.
7. Katalysatoren für die Oligomerisierung von Olefinen mit 2 bis  
6 Kohlenstoffatomen gemäß Anspruch 1, bestehend im wesent-  
lichen aus Nickeloxid, Siliciumdioxid, Titandioxid und/oder  
45 Zirkoniumdioxid sowie gegebenenfalls Aluminiumoxid mit einem  
Gehalt, nach Abzug des Glühverlustes nach Temperung bei  
900°C, an Nickeloxid, berechnet als NiO, von 10 bis

## 13

70 Gew.-%, 5 bis 30 Gew.-% Titandioxid und/oder Zirkoniumdioxid, 0 bis 20 Gew.-% Aluminiumoxid 20 bis 40 Gew.-% Siliciumdioxid und 0,01 bis 1 Gew.-% eines Alkalimetalloxids, mit der Maßgabe, daß sich die Anteile der einzelnen Komponenten zu 100 Gew.-% ergänzen, erhältlich durch Fällung einer Aluminium-freien oder ein gelöstes Aluminiumsalz enthaltenden Nickelsalzlösung bei einem pH-Wert von 5 bis 9 durch Zugabe dieser Nickelsalzlösung zu einer Alkaliwasserglaslösung, die festes Titandioxid und/oder Zirkoniumdioxid enthält, Trocknung und Temperung des erhaltenen Präzipitats bei 350 bis 650°C.

8. Katalysatoren gemäß Anspruch 7, erhältlich durch Fällung bei einer Temperatur von 30 bis 90°C.

15

20

25

30

35

40

45

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 94/03838

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 6 C07C2/10 B01J23/78 C07C11/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE,A,20 29 624 (THE BRITISH PETROLEUM COMPANY, P.L.C.) 25 March 1971 ---	1-8
A	US,A,3 658 935 (PINE, L.A.) 25 April 1972 ---	1-8
A	EP,A,0 329 305 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.) 23 August 1989 cited in the application ---	1-8
A	US,A,5 073 658 (SALEH, R.Y. ET AL.) 17 December 1991 cited in the application ---	1-8
A	US,A,5 146 030 (SANDERSON, J.R. ET AL.) 8 September 1992 cited in the application -----	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 February 1995

Date of mailing of the international search report

17. 03. 95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Janus, S



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 94/03838

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-2029624	25-03-71	BE-A- 752125 FR-A- 2052654 GB-A- 1069296 GB-A- 1314333 NL-A- 7008894 US-A- 3816555 US-A- 3729428	17-12-70 09-04-71  18-04-73 21-12-70 11-06-74 24-04-73
US-A-3658935	25-04-72	NONE	
EP-A-0329305	23-08-89	US-A- 4855528 AT-T- 108757 CA-A- 1329799 DE-D- 68916821 DE-T- 68916821 ES-T- 2056200 JP-A- 1272533 US-A- 5108970	08-08-89 15-08-94 24-05-94 25-08-94 27-10-94 01-10-94 31-10-89 28-04-92
US-A-5073658	17-12-91	NONE	
US-A-5146030	08-09-92	EP-A- 0524733 JP-A- 5192576	27-01-93 03-08-93

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/03838

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 6 C07C2/10 B01J23/78 C07C11/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE,A,20 29 624 (THE BRITISH PETROLEUM COMPANY, P.L.C.) 25. März 1971 ---	1-8
A	US,A,3 658 935 (PINE, L.A.) 25. April 1972 ---	1-8
A	EP,A,0 329 305 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.) 23. August 1989 in der Anmeldung erwähnt ---	1-8
A	US,A,5 073 658 (SALEH, R.Y. ET AL.) 17. Dezember 1991 in der Anmeldung erwähnt ---	1-8
A	US,A,5 146 030 (SANDERSON, J.R. ET AL.) 8. September 1992 in der Anmeldung erwähnt -----	1-8

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Februar 1995

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17. 03. 95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Janus, S

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/03838

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-2029624	25-03-71	BE-A- 752125	17-12-70
		FR-A- 2052654	09-04-71
		GB-A- 1069296	
		GB-A- 1314333	18-04-73
		NL-A- 7008894	21-12-70
		US-A- 3816555	11-06-74
		US-A- 3729428	24-04-73
US-A-3658935	25-04-72	KEINE	
EP-A-0329305	23-08-89	US-A- 4855528	08-08-89
		AT-T- 108757	15-08-94
		CA-A- 1329799	24-05-94
		DE-D- 68916821	25-08-94
		DE-T- 68916821	27-10-94
		ES-T- 2056200	01-10-94
		JP-A- 1272533	31-10-89
		US-A- 5108970	28-04-92
US-A-5073658	17-12-91	KEINE	
US-A-5146030	08-09-92	EP-A- 0524733	27-01-93
		JP-A- 5192576	03-08-93